

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-56906

(43)公開日 平成6年(1994)3月1日

(51)Int.Cl. ⁵ C 0 8 C 1/04	識別記号 M A B	庁内整理番号 8218-4 J	F I	技術表示箇所
--	---------------	--------------------	-----	--------

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-208758	(71)出願人	000183233 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)8月5日	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
		(72)発明者	田中 康之 東京都八王子市打越町1481-184
		(72)発明者	日置 祐一 和歌山県和歌山市六十谷1293-7
		(72)発明者	市川 直哉 兵庫県明石市魚住町41番1号 住友ゴム工業株式会社魚住寮
		(74)代理人	弁理士 渡邊 隆文 (外2名)

(54)【発明の名称】 天然ゴム用脱蛋白処理剤及びそれを用いた脱蛋白天然ゴムの製造方法

(57)【要約】

【構成】 プロテアーゼと、この酵素の活性を弱める事が少なくかつ分散能が高い特定の非イオン界面活性剤とを有効成分として含有する天然ゴム用脱蛋白処理剤であり、この脱蛋白処理剤を天然ゴムラテックスに添加し、ラテックス粒子を洗浄して、脱蛋白天然ゴムを得る。

【効果】 天然ゴム中の蛋白質を効率よく簡単に除去することができ、しかも高い生産性で脱蛋白天然ゴムを製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】プロテアーゼと、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系およびポリオキシアルキレン多価アルコールエーテル系の非イオン界面活性剤よりなる群から選ばれた一種以上の界面活性剤とを有効成分として含有することを特徴とする天然ゴム脱蛋白処理剤。

【請求項2】前記プロテアーゼがアルカリ性プロテアーゼであることを特徴とする請求項1記載の天然ゴム脱蛋白処理剤。

【請求項3】プロテアーゼと非イオン界面活性剤の比率が重量比で1/(1~200)であることを特徴とする請求項1又は2記載の天然ゴム脱蛋白処理剤。

【請求項4】請求項1~3のいずれかに記載の脱蛋白処理剤をフィールドラテックスまたはアンモニア処理ラテックスに添加しラテックス粒子を処理することを特徴とする脱蛋白天然ゴムの製造方法。

【請求項5】脱蛋白処理剤の添加量がラテックス分散液に対して0.001~10重量%であることを特徴とする請求項4記載の脱蛋白天然ゴムの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、天然ゴム中の蛋白質を除去する為の脱蛋白処理剤及びそれを用いた脱蛋白天然ゴムの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】一般に、天然ゴムの原料であるフィールドラテックス中には、ゴム成分の以外に蛋白質等の成分が混在しており、最終製品を使用した人に対して強いアレルギー反応を引き起こす等の問題が生じている。また、天然ゴムは、生産される地域や時期、気候の違いにより混在するタンパク質の量や種類が異なることから、最終ゴム製品の品質が悪くなる等の問題が発生している。

【0003】これらの問題に対して、フィールドラテックスを水で洗浄した後に濃縮したり、界面活性剤を加えて洗浄後濃縮する等の方法を用いて蛋白質の洗浄除去を行っているが、混在する蛋白質を十分除去することは困難である。また、脂肪酸石鹸とプロテアーゼ及び特定の非イオン界面活性剤とプロテアーゼによりフィールドラテックスを処理する技術では、充分な除去効果は得られていない。

【0004】従って、本発明の主たる目的は、天然ゴム中の蛋白質を簡単にかつ効率よく取り除くことができ、その結果蛋白質によるアレルギーを引き起こす心配のない天然ラテックス及びゴムを得ることができ、しかも天然ゴム中の不純物を取り除くことにより品質の安定したゴム製品を得ることができる天然ゴム用脱蛋白処理剤を提供することである。

【0005】本発明の他の目的は、高い生産性で脱蛋白天然ゴムを製造することができる脱蛋白天然ゴムの製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段および作用】本発明者らは、蛋白分解酵素と、この酵素の活性を弱める事が少なくかつ分散能が高い特定の非イオン界面活性剤とを用いて洗浄することにより、簡単にかつ効率良く天然ゴム中の蛋白質を取り除くことが可能であることを見出し、本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、プロテアーゼと、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系およびポリオキシアルキレン多価アルコールエーテル系の非イオン界面活性剤よりなる群から選ばれた一種以上の界面活性剤とを有効成分として含有することを特徴とする天然ゴム用脱蛋白処理剤を提供するものである。

【0008】本発明の脱蛋白処理剤による蛋白質除去のメカニズムについては、必ずしも明らかではないが、プロテアーゼにより蛋白質がゴム成分から脱離されると同時に、低分子化され、非イオン界面活性剤により蛋白質が分散し易い形状に変性されることにより効率よく洗浄除去されるためと考えられる。本発明における前記非イオン界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンエステル系、多価アルコール脂肪酸エステル系、糖脂肪酸エステル系、アルキルポリグリコシド系またはポリオキシアルキレン多価アルコールエーテル系があげられる。

【0009】前記ポリオキシアルキレンエステル系の非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシアルキレン脂肪酸エステルなどが挙げられる。多価アルコール脂肪酸エステル系の非イオン界面活性剤としては、炭素数2~12の多価アルコールの脂肪酸エステルまたはポリオキシアルキレン多価アルコールの脂肪酸エステルがあげられる。より具体的には、例えばソルビトール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセライド、脂肪酸ジグリセライド、ポリグリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。また、これらのポリアルキレンオキサイド付加物（例えばポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレングリセリン脂肪酸エステルなど）も使用可能である。

【0010】糖脂肪酸エステル系の非イオン界面活性剤としては、例えばショ糖、グルコース、マルトース、フラクトース、多糖類の脂肪酸エステルなどが挙げられ、これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。アルキルポリグリコシド系の非イオン界面活性剤としては、例えばアルキルグルコシド、アルキルポリグリコシド、ポリオキシアルキレンアルキルグルコシド、ポリオキシアルキレンアルキルポリグリコシドなどが挙げられ、これらの脂肪酸エステル類も挙げられる。ま

た、これらのポリアルキレンオキサイド付加物も使用可能である。

【0011】多価アルコールエーテル系の非イオン界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン多価アルコールアルキルエーテルが挙げられ、多価アルコールとしては、炭素数2～12のポリオールがあげられ、例えばプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール、シュクロース、ペンタエリスリトール、ソルビタンなどが挙げられる。

【0012】これらの界面活性剤におけるアルキル基としては、例えば炭素数4～30のアルキル基があげられる。また、ポリオキシアルキレン基としては、炭素数2～4のアルキレン基を有するものがあげられ、例えば酸化エチレンの付加モル数が1～50モル程度のものがあげられる。また、前記脂肪酸としては、例えば炭素数4～30の直鎖または分岐した飽和または不飽和脂肪酸が挙げられる。

【0013】また、これらの酵素及び界面活性剤を用いるにあたり、他の添加剤、即ちpH調整剤としてリン酸第一カリウム、第二カリウム、ナトリウム等の磷酸塩や酢酸カリウム、酢酸ナトリウム等の酢酸塩、さらに硫酸、酢酸、塩酸、硝酸、クエン酸、琥珀酸等の酸類とその塩、あるいはアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等を併用しても構わない。また、酵素としてリパーゼ、エステラーゼ、アミラーゼ、ラッカーゼ、セルラーゼ等の酵素と併用することもできる。

【0014】さらに、必要に応じてステレンスルホン酸共重合物、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸、多環型芳香族スルホン酸共重合物、アクリル酸及び無水マレイン酸ホモポリマー及び共重合物、イソブチレン-アクリル酸及びイソブチレン-無水マレイン酸共重合物等の分散剤を併用することができる。

【0015】本発明の脱蛋白処理剤中のプロテアーゼと陰イオン界面活性剤の配合比率は特に限定されないが、重量比で1/(1～200)、好ましくは、1/(1～100)である。プロテアーゼの量が1/200未満では、十分な効果を発揮出来ず、1/1を超えるとコストがアップする。本発明の脱蛋白処理剤を用いて脱蛋白天然ゴムを製造するにあたっては、フィールドラテックス及びアンモニア処理ラテックスに本発明の脱蛋白処理剤を添加し、ラテックス粒子を洗浄するゴム処理方法が好適に採用される。

【0016】その際、脱蛋白処理剤の添加量がラテックス分散液に対して0.001～10重量%、好ましくは0.1～3重量%である。添加量が0.001重量%未満の場合は添加量が少なすぎて十分な効果が得られず、10重量%を超えると量が多すぎてコストアップにつな

がると共に、酵素の活性も低下する。脱蛋白処理剤の処理時間は特に限定されないが、数分から1週間程度処理を行うことが好ましい。ラテックスの処理においては攪拌しても良いし、静置でもかまわない。また、必要に応じて温度調節を行っても良く、適当な温度としては、5℃～90℃、好ましくは20℃～60℃ある。90℃を超えると酵素の失活が早く、5℃未満では酵素の反応が進行し難くなる。

【0017】ラテックス粒子の洗浄方法としては、特に限定されないがラテックス粒子と洗浄液を遠心分離法により分離することもできるし、ラテックス粒子を凝集させて分離することもできる。また、天然ゴムを洗浄する際に、合成ゴムまたは合成ゴムラテックスを組み合わせる用いることができる。本発明のプロテアーゼは一般公知のものが使用でき特に限定されないが、アルカリプロテアーゼが好ましい。プロテアーゼの由来としては、細菌由来のもの、糸状菌由来のもの酵母由来のものいずれでも構わないが、これらの中では細菌由来のプロテアーゼを使用するのが好ましい。

【0018】本発明における天然ゴムとは、天然のゴムの木から得られたフィールドラテックス及び固形ゴムを意味し、ラテックスは熟成したものでもハイアンモニアラテックスでも新鮮なフィールドラテックスのいずれでも用いることができる。本発明により得られた蛋白質を高レベルに除去した天然ゴムは、例えば手袋、避妊具、医療器具、引き糸、固形ゴム製品、スポーツ用品、タイヤ等の分野に用いる事が可能と考えられる。

【0019】次に、実施例を挙げて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】

【実施例】

実施例1～5

天然ゴムのハイアンモニアラテックスをゴム分で30重量%になるように希釈し、 H_3PO_4 でpHを9に調整後、表1に示す処方の脱蛋白処理剤を1重量%添加した。ついで、30℃で24時間静置し、13000rpmで30分遠心分離した後、分離してくる上層のクリーム部分を取り出して同量の水に再分散した。2回及び3回遠心分離したものは、1回目の遠心分離後、クリーム部分を界面活性剤1%溶液（プロテアーゼを含まないもの）で洗浄し、13000rpmで30分遠心分離を行い以下1回目と同様の作業を繰り返した。これを少量の $CaCl_2$ を含むメタノール中に注いでゴムを沈澱させ、一夜減圧乾燥した。その後、ケルダール法により窒素含有率を求めて残存する蛋白分とした。尚、窒素含有量の測定精度は±0.0001%である。

【0021】

【表1】

	成 分	配合量 (重量部* ¹)
実施例 1	アルカリプロテアーゼ	2
	トリオクチレン (10モル)	
	オレイルエステル(エマノン4110* ²)	9 8
実施例 2	アルカリプロテアーゼ	2
	トリオクチレン (20モル)	
	ソルビタンオレイルエステル	9 8
	(レオドル TW-0120 * ²)	
実施例 3	プロテアーゼ(Bacillus SP)	2
	トリグリセリン (6モル)	
	オレイルエステル	9 8
実施例 4	プロテアーゼ(Bacillus sp)	2
	ラウリルマルトシド	9 8
実施例 5	プロテアーゼ(Bacillus sp)	2
	トリオクチレン (10モル)	4 3
	オレイルエステル(エマノン4110 * ²)	
	トリグリセリン (6モル)	5 5
	オレイルエステル	

*1 重量部は有効分換算の値である。

*2 いずれも花王株式会社製の商品名である。

【0022】 比較例1～3

表2に示す処方の脱蛋白処理剤を使用したほかは実施例1～5と同様に処理し、残存する蛋白分を求めた。

【0023】

【表2】

	成 分	配合量 (重量部 ^{*1})
比較例 1	アルカリプロテアーゼ	2
	ラウリン酸Na	98
比較例 2	プロテアーゼ(Bacillus SP)	2
	オキシエチレン(3モル) ノニルフェノールエーテル(エマルゲン903 ^{*2})	98
比較例 3	オキシエチレン (10モル) オクチルフェニルエーテル(エマルゲン810 ^{*2})	100

*1 重量部は有効分換算の値である。

*2 いずれも花王株式会社製の商品名である。

【0024】これらの処理条件および試験結果を表3に示す。なお、同表中、「蒸留水」とあるのは、ブランクとして蒸留水のみで処理した場合の窒素含有量を示したものである。また、実施例2は洗浄回数が1回の場合と

2回の場合のそれぞれの窒素含有量を求めた。

【0025】

【表3】

	処理濃度 (%)	洗浄回数	窒素含有量 (%)
実施例 1	1.0	1	0.012
実施例 2	1.0	1	0.013
実施例 2	1.0	2	0.009
実施例 3	1.0	2	0.009
実施例 4	1.0	2	0.008
実施例 5	1.0	1	0.015
比較例 1	1.0	1	0.048
比較例 2	1.0	2	0.043
比較例 3	1.0	3	0.054
蒸留水	—	3	0.090

【0026】表3から、本発明の脱蛋白処理剤を用いて天然ゴムラテックスを処理することにより、天然ゴムから蛋白質を効率よく簡単に除去できることがわかる。

【0027】

【発明の効果】以上のように、本発明の脱蛋白処理剤は、プロテアーゼと、酵素にマイルドな非イオン界面活性剤とを有効分として含有するため、天然ゴム中のタン

パク質を効率よく簡単に除去することができ、従ってアレルギー対策として有用であり、かつ品質の安定した脱蛋白天然ゴムを簡単に製造できるという効果がある。

【0028】また、本発明の脱蛋白天然ゴムの製造方法は、上記脱蛋白処理剤を天然ゴムラテックスに添加してラテックス粒子を洗浄するだけであるから、高い生産性を有するという効果がある。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-056906

(43)Date of publication of application : 01.03.1994

(51)Int.Cl.

C08C 1/04

(21)Application number : 04-208758

(71)Applicant : SUMITOMO RUBBER IND LTD
KAO CORP

(22)Date of filing : 05.08.1992

(72)Inventor : TANAKA YASUYUKI
HIOKI YUICHI
ICHIKAWA NAOYA

(54) DEPROTEINIZING AGENT FOR NATURAL RUBBER AND PRODUCTION OF DEPROTEINIZED NATURAL RUBBER USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain this agent which can eliminate simply and effectively protein from natural rubber by compounding protease and a specific nonionic surfactant as the effective components.

CONSTITUTION: The agent contains, as the effective components, protease and at least one nonionic surfactant selected from the group consisting of surfactants based on a polyoxalkylene ester, a fatty acid ester of a polyhydric alcohol, a fatty acid ester of a saccharide, an alkyl polyglycoside, and a polyhydric alcohol ether of a polyoxyalkylene pref. in a wt. ratio of protease to the surfctant of (1:1)-(1:200). A deproteinized natural rubber is produced at a high productivity by adding 0.001-10wt.% the agent to a natural rubber latex.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3150434

[Date of registration] 19.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]